

Chimie appliquée aux sciences de la terre

STU S3



Shop

- Cahiers de Biologie + Lexique
- Accessoires de Biologie



Etudier

Visiter [Biologie Maroc](http://www.biologie-maroc.com) pour étudier et passer des QUIZ et QCM en ligne et Télécharger TD, TP et Examens résolus.



Emploi

- CV • Lettres de motivation • Demandes...
- Offres d'emploi
- Offres de stage & PFE

Université Moulay Ismail
Faculté des Sciences

Module
Chimie Appliquée aux Sciences
De la Terre

Notions de thermochimie-Suite
Semestre 4

A.U: 2019-2020

I-L'entropie. Le deuxième et le troisième principe de la thermodynamique.

Le premier principe qui stipule la conservation de l'énergie n'explique pas l'irréversibilité de certaines transformations spontanées ou naturelles.

Il faut donc introduire un second principe dit aussi principe d'évolution déduit des faits expérimentaux, qui permettra de prévoir les évolutions des systèmes et qui permet donc de préciser la nature d'une transformation (réversible, irréversible), à travers une nouvelle fonction d'état dite entropie (S).

A. Définition de l'entropie.

Il existe une grandeur d'état extensive appelée **entropie** notée **S** qui caractérise **l'état de désordre du système**. la création d'entropie correspond à l'accroissement du désordre microscopique du système.

On en déduit que si on passe d'un état ordonné à un état désordonné, l'entropie augmente, ce qui est le cas du passage de l'état solide à l'état liquide, et de l'état liquide à l'état gazeux.

De même, l'entropie d'un corps augmente donc lorsque l'agitation moléculaire augmente, c'est-à-dire lorsque la température s'élève (à pression constante).

S est une fonction d'état,

S est un grandeur extensive, $S = \sum S_i$

B. Le second principe de la thermodynamique.

Enoncé générale

L'entropie de l'Univers (système + milieu extérieur) ne peut pas diminuer au cours de son évolution. L'univers évolue spontanément vers un plus grand désordre au cours du temps.

Énoncé « pratique »

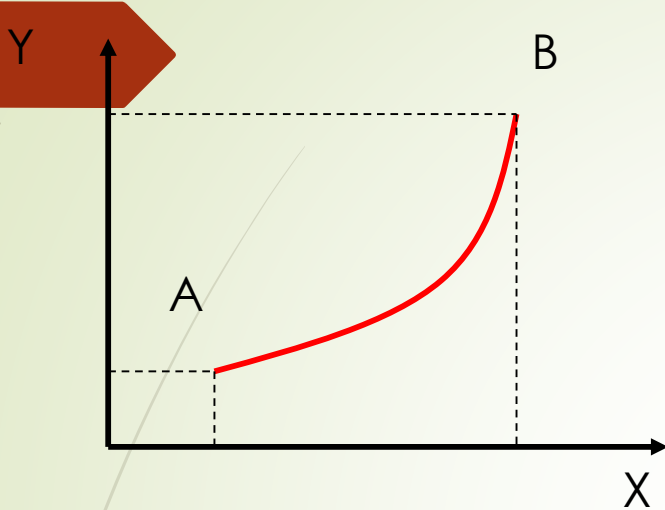
Au cours d'une transformation de matière, la variation d'entropie ΔS est la somme de deux termes:

$$\Delta S = \Delta S_e + \Delta S_c$$

ΔS_e – variation d'entropie d'échange qui est due aux transferts d'énergie thermique (échanges de chaleur avec le milieu extérieur).

ΔS_c – variation d'entropie de création due aux transformations internes, appelé aussi entropie interne, liées à des évolutions microscopiques du système.

Transformation réversible ou en équilibre:



Les variables d'état X, Y ont à tout instant des valeurs connues de sorte que la transformation de A vers B peut être représentée par une courbe.

Par une évolution en sens inverse des variables d'état, il serait possible de revenir de B en A.

$$\Delta S_c = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta S = \Delta S_e + \Delta S_c = \Delta S_e$$

La variation d'entropie est la variation d'entropie d'échange qui est due aux transferts d'énergie thermique (échanges Q avec l'extérieur).

Transformation irréversible:

On ne peut pas retourner de B en A.

$$\Delta S_c > 0$$

La variation d'entropie ΔS est la somme de deux termes:

$$\Delta S = \Delta S_e + \Delta S_c$$

C'est le cas de toute transformation thermodynamique spontanée d'un système abandonné à lui-même.

C. Entropie d'un gaz parfait.

Pour une transformation réversible:

$$\delta Q = dU + p dV$$

Pour 1 mol du gaz parfait:

$$pV = RT; \quad p = RT/V;$$

$$C_v = (\partial U / \partial T)_v$$

$$dU = C_v dT$$

$$\delta Q_r = C_v dT + p dV = C_v dT + (RT/V) dV$$

$$\delta Q_r / T = C_v dT / T + R dV / V = dS$$

$$\delta Q_r / T = C_v d \ln T + R d \ln V = dS$$

$$\delta Q_r / T = dS$$


δQ_r transfert élémentaire de chaleur avec le milieu extérieur



Exercice d'application

- 1-a) Calculer la variation d'entropie de 2 moles de gaz parfait qui se détend de 30 à 50 litres de manière isotherme et irréversible.
- b) Calculer l'entropie créée (entropie interne).


On donne $C_v = 5 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$



1. $\Delta S_{\text{systeme}} = \Delta S_{\text{echangee}} + \Delta S_{\text{createe}}$

Quelque soit la transformation :

- Pour une transformation réversible $\Delta S_{\text{createe}} = 0$
 $\Rightarrow \Delta S_{\text{systeme}} = \Delta S_{\text{echangee}}$
- Pour une transformation irréversible $\Delta S_{\text{createe}} > 0$
 $\Rightarrow \Delta S_{\text{systeme}} > \Delta S_{\text{echangee}}$



a) La variation d'entropie du gaz parfait lors de la détente isotherme irréversible,

$$dU = \delta Q + \delta W$$

La variation de l'énergie interne :

$dU = n C_v dT = 0$ car $T = \text{constante}$ (transformation isotherme)

Donc $\delta Q = -\delta W$

$$\delta Q_r/T = dS = -\delta W/T = pdv/T = nRdv/v$$

$$\Delta S(\text{système}) = nR \int_1^2 dv/v$$

$$\Delta S(\text{système}) = nR \ln V_2/V_1$$

$$\Delta S(\text{système}) = 2 \times 2 \times \ln 50/30 = 2,04 \text{ cal.K}^{-1}$$

Entropie échangée :

$$\Delta S(\text{échangée}) = Q_{\text{irr}}/T = P_{\text{finale}} \times \Delta V/T$$

$$\Delta S(\text{échangée}) = nR \Delta V/V_2$$

$$\Delta S(\text{échangée}) = 2 \times 2 \times (50-30)/50$$

$$\Delta S(\text{échangée}) = 1,6 \text{ cal K}^{-1}$$

b) Entropie créée ou entropie interne :

$$\Delta S \text{ créée} = \Delta S \text{ système} - \Delta S \text{ échangée}$$

$$\Delta \text{Créée} = 2,04 - 1,6 = 0,44 \text{ cal.K}^{-1}$$

D. Calcul d'entropie avec $c_p=f(T)$.

Pour un processus réversible:

$$\delta Q_r/T = dS$$

à $p = \text{const}$

$$C_p = (\partial Q/\partial T)_p$$

$$\partial Q = C_p dT$$

$$\partial Q/T = dS = C_p dT/T$$

$$dS/dT = C_p/T$$

$$dS = C_p dT/T$$

$$S_{T_2} = S_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

Calcul de ΔS avec :

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^{-2}$$

et la température varie de 298 K à T.

$$S_T = S_{298^\circ} + \int_{298^\circ}^T C_p \frac{dT}{T}$$

$$S_T = S_{298^\circ} + \int_{298^\circ}^T a \frac{dT}{T} + \int_{298^\circ}^T bT \frac{dT}{T} + \int_{298^\circ}^T cT^2 \frac{dT}{T} + \int_{298^\circ}^T dT^{-2} \frac{dT}{T} =$$

$$= S_{298^\circ} + a \int_{298^\circ}^T \frac{dT}{T} + b \int_{298^\circ}^T dT + c \int_{298^\circ}^T T dT + d \int_{298^\circ}^T \frac{dT}{T^3}$$

$$S_T = S_{298^\circ} + a \ln \frac{T}{298} + b(T - 298) + \frac{c}{2} (T^2 - 298^2) - \frac{d}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right)$$

II-Le troisième principe de la thermodynamique: principe de Nernst.

Au voisinage du zéro absolu, L'entropie molaire de tous les corps purs parfaitement cristallisés dans leur état stable est nulle à 0 K,

$$S_{m^{\circ}}^{0_{0K}} = 0 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Remarques.

- Si le cristal présente des défauts (lacunes, interstitiels, dislocations...) : $S_{m^{\circ}}(0 \text{ K}) > 0$.
- Si le cristal existe sous plusieurs formes allotropiques, $S_{m^{\circ}} = 0$ pour la forme la plus stable.

Calcul de l'entropie absolue

Prenons un corps pur subissant une transformation réversible entre deux états à pression constante de la température 0 K à une température T (sans changement de phase):

$$\Delta S = \int_0^T C_p \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = S_T - S_0 = \int_0^T C_p \frac{dT}{T}$$

A 0 K l'entropie est nulle et S_T s'appelle l'entropie absolue

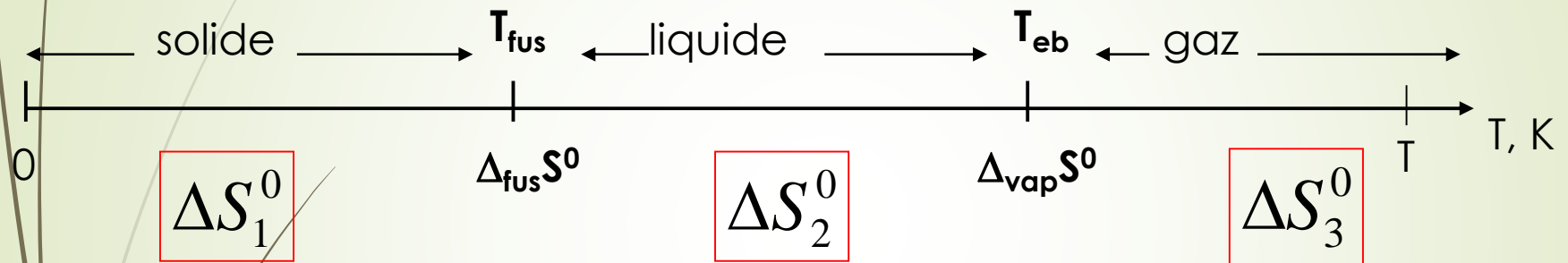
Conséquences:

- 1) A 298 K, pour tous les composés $S^0 > 0$.
- 2) L'entropie mesure le degré d'ordre d'un système; elle croît lorsque l'on passe de l'état solide à l'état liquide, puis à l'état gazeux.
- 3) Signification statistique de l'entropie: l'entropie mesure l'état de désordre du système. Plus l'entropie est grande, plus le désordre est important.
- 4) L'entropie du système est toujours supérieure à la somme des entropies des corps purs car le mélange introduit du désordre.

III. Exemples de cas fréquent de calcul d'entropie

A calcul de la variation entropie pour une transformation avec changement de phase

Soit une transformation avec transition solide – liquide et liquide – gaz à $p = \text{cte}$



$$S^0(T) - S^0(0) = \Delta S_1^0 + \Delta_{\text{fus}} S^0 + \Delta S_2^0 + \Delta_{\text{vap}} S^0 + \Delta S_3^0$$

1) $0 \Leftrightarrow T_{fus}$

$$\Delta S_1^0 = \int_0^{T_{fus}} \frac{C_{p,m}^0 (solide)}{T} dT$$

$C_{p,m}^0$ - est la capacité calorifique molaire du solide à $p = cte$

2) À T_{fus} : La fusion s'effectue à T_{fus} et met en jeu l'enthalpie molaire de fusion $\Delta_{fus}H^0$

$$\Delta_{fus}S^0 = \frac{\Delta_{fus}H^0}{T_{fus}}$$

3) $T_{fus} \Leftrightarrow T_{eb}$

$$\Delta S_2^0 = \int_{T_{fus}}^{T_{eb}} \frac{C_{p,m}^0 (liquide)}{T} dT$$

$C_{p,m}^0$ - est la capacité calorifique molaire du liquide à $p = cte$

- 4) À T_{eb} : La vaporisation du corps pur sous $p = cte$ le transforme en gaz parfait et s'effectue à T_{eb} . Cette transformation met en jeu l'enthalpie molaire de vaporisation $\Delta_{vap}H^0$

$$\Delta_{vap}S^0 = \frac{\Delta_{vap}H^0}{T_{eb}}$$

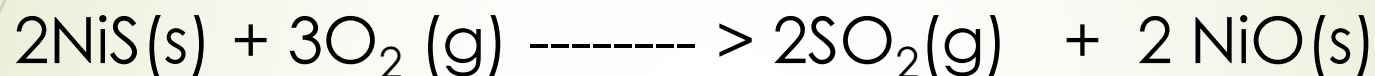
- 5) $T_{fus} \Rightarrow T_1$

$$\Delta S_3^0 = \int_{T_{eb}}^{T_1} \frac{C_{p,m}^0(\text{gaz})}{T} dT$$

$C_{p,m}^0$ - est la capacité calorifique molaire du gaz à $p = cte$


B-Calcul de variation d'entropie pour une réaction:

Calculez la variation d'entropie pour la réaction :



Les valeurs de l'entropie standard sont les suivantes :

Substance	S⁰ (J K⁻¹ mol⁻¹)
SO ₂ (g)	248
NiO(s)	38
O ₂ (g)	205
NiS(s)	53


$$\Delta S_{\text{rxn}}^{\circ} = \sum_{i(\text{produits})} \nu_i S_i^{\circ} - \sum_{j(\text{réactifs})} \nu_j S_j^{\circ}$$

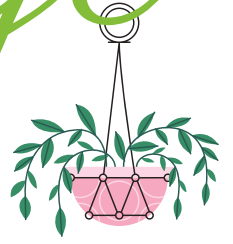
Il faut tenir compte des coefficients stœchiométriques des produits et des réactifs:

$$\Delta S = 2 \times 248 + 2 \times 38 - 2 \times 53 - 3 \times 205$$

$$\Delta S = -149 \text{ J/K}$$

On pouvait s'attendre à ce que la variation d'entropie ΔS° soit négative, étant donné que le nombre de molécules de gaz a diminué au cours de cette réaction.

Bon courage



LIENS UTILES 🙌

Visiter :

1. <https://biologie-maroc.com>

- Télécharger des cours, TD, TP et examens résolus (PDF Gratuit)

2. <https://biologie-maroc.com/shop/>

- Acheter des cahiers personnalisés + Lexiques et notions.
- Trouver des cadeaux et accessoires pour biologistes et géologues.
- Trouver des bourses et des écoles privées

3. <https://biologie-maroc.com/emploi/>

- Télécharger des exemples des CV, lettres de motivation, demandes de ...
- Trouver des offres d'emploi et de stage

